



CH 688 914 A5

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 688 914 A5

51 Int. Cl.⁶: C 22 C 038/38
C 23 C 016/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 00078/95

73 Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 12.01.1995

72 Erfinder:
Speidel, Markus O., Birmenstorf AG (CH)
Uggowitzer, Peter J., Ottenbach (CH)

24 Patent erteilt: 29.05.1998

74 Vertreter:
Schmauder & Wann Patentanwaltsbüro,
Inhaber Klaus Schmauder, Zwängiweg 7,
8038 Zürich (CH)

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.05.1998

54 Korrosionsbeständige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für am oder im menschlichen Körper verwendete Gegenstände, insbesondere zur Vermeidung von Nickel-Allergie.

57 Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige, zähe, unmagnetische, nickelfreie Legierung mit homogener austenitischer Gefügestruktur, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Legierung und auch deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, oder zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, insbesondere zur Vermeidung von Nickel-Allergie.

Die Legierung hat die typische Zähigkeit und Freiheit von Ferromagnetismus, welche für austenitische Stähle kennzeichnend sind. Ebenfalls zeichnet sich die Legierung durch eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

Die Legierung enthält in Gew.-% höchstens 0,2% Ni, höchstens 0,6% C, höchstens 0,5% Si, 2,0–26,0% Mn, 8,0–24,0% Cr, 2,5–10,0% Mo, 0–10,0% W, 0,55–1,2% N, 0–0,20% S, 0–5,0% Bi, 0–5,0% Cu, 0–5,0% Co, 0–1,0% V, 0–1,0% Nb, 0–1,0% Ti, 0–1,0% Zr, 0–1,0% Hf, 0–1,0% Ta, 0–1,0% Al, 0–0,02% B, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, mit der Massgabe, dass zudem die Legierungsgehalte in Gewichtsprozent den folgenden zwei Bedingungen genügen:

- 1) $(Cr + 3,3 \cdot Mo + 3,3 \cdot W + 20 \cdot N) \geq 25$; und
- 2) $(Chromäquivalent-8) \leq Nickeläquivalent \leq 25$ mit Nickeläquivalent = $Ni + Co + 0,44 \cdot Cu + 0,1 \cdot Mn - 0,01 \cdot (Mn)^2 + 18 \cdot N + 30 \cdot C$ und Chromäquivalent = $Cr + 1,5 \cdot Mo + 1,5 \cdot W + 0,48 \cdot Si + 2,3 \cdot V + 1,75 \cdot Nb$.



CH 688 914 A5

B schreibung

Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständig, zäh, unmagnetische, nickelfreie Legierung mit homogen austenitischer Gefügestruktur, gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Legierung, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, oder zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, insbesondere zur Vermeidung von Nickel-Allergie.

Im nachstehenden werden sämtliche prozentuale Angaben zur Zusammensetzung von Legierungen in Gew.-% gegeben.

Zudem werden im nachstehenden das Nickeläquivalent und das Chromäquivalent als Summe von koeffizientenbehafteten Gewichtsanteilen von Legierungselementen gemäss den Formeln Nickeläquivalent $= \text{Ni} + \text{Co} + 0,44 \cdot \text{Cu} + 0,1 \cdot \text{Mn} - 0,01 \cdot (\text{Mn})^2 + 18 \cdot \text{N} + 30 \cdot \text{C}$ bzw. Chromäquivalent $= \text{Cr} + 1,5 \cdot \text{Mo} + 1,5 \cdot \text{W} + 0,48 \cdot \text{Si} + 2,3 \cdot \text{V} + 1,75 \cdot \text{Nb}$ und die Wirksumme als Summe von koeffizientenbehafteten Gewichtsanteilen von Legierungselementen gemäss der Formel Wirksumme $= \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 3,3 \cdot \% \text{W} + 20 \cdot \% \text{N}$ definiert.

Gewöhnliche, vielverwendete rostfreie Stähle, etwa vom Typ Fe + 18% Cr + 10% Ni, können bei Kontakt mit dem menschlichen Körper in diesem eine Nickel-Allergie auslösen. Es gibt deshalb in europäischen Ländern schon jetzt gesetzgeberische Massnahmen, die den Gebrauch nickelhaltiger Werkstoffe am und im menschlichen Körper verbieten sollen. Als Ersatz bieten sich Gold- und Titanlegierungen an, diese sind aber teuer bzw. aufwendig herzustellen.

Vielfach müssen die Werkstoffe, die am oder im menschlichen Körper verwendet werden, eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen: Sie sollen fest, zäh, nicht ferromagnetisch (antimagnetisch), verschleissfest, korrosionsbeständig und für die meisten Menschen erschwinglich sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Legierung bereitzustellen, die viele der Vorzüge des rostfreien austenitischen Stahles aufweist, aber kein Nickel enthält und zugleich weitaus billiger und verfügbarer ist als Gold und dessen Legierungen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe mit einer Legierung der im Anspruch 1 definierten Zusammensetzung gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemässen Legierung, ein Verfahren zu deren Herstellung und eine Verwendung davon sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

Die erfindungsgemässe Legierung erfüllt die im vorstehenden erwähnten Bedingungen.

Die Wirkungen der einzelnen Elemente der erfindungsgemässen Legierung sind wie folgt:

Kohlenstoff

Kohlenstoff erhöht in fester Lösung das Nickeläquivalent und kann somit die Austenitstruktur stabilisieren. Schon leicht erhöhte Gehalte an Kohlenstoff führen jedoch zu einer Beeinträchtigung des Korrosions- bzw. Spannungsrisskorrosionswiderstandes und erhöhen die Neigung zur Ausscheidungsbildung. Der Gehalt an Kohlenstoff sollte daher weniger als 0,6% und vorzugsweise weniger als 0,1% betragen.

Silicium

Silicium fördert die Bildung von ferromagnetischem δ -Ferrit wie auch von σ -Phase. Der Gehalt an Silicium sollte daher weniger als 0,5% und vorzugsweise weniger als 0,2% betragen.

Mangan

Mangan unterdrückt die Bildung von δ -Ferrit, erhöht die Stickstofflöslichkeit und unterdrückt damit die Bildung von stickstoffhaltigen Ausscheidungen. Der Gehalt an Mangan sollte deshalb mehr als 2% betragen. Zu hohe Gehalte an Mangan fördern jedoch die Bildung von intermetallischen Phasen und verschlechtern das Korrosionsverhalten. Aus diesem Grund sollte der Gehalt an Mangan höchstens 26% und vorzugsweise 6% bis 20% betragen.

Chrom

Chrom ist ein entscheidendes Element zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes. Um genügend Wirkung zu erzielen, sollte der Gehalt an Chrom mindestens 8% betragen. Ein zu hoher Gehalt an Chrom führt jedoch zur Bildung von δ -Ferrit und erhöht die Neigung zur Ausscheidung von σ -Phase. Der Gehalt an Chrom sollte somit 8% bis 24% und vorzugsweise 11% bis 20% betragen.

Molybdän

Molybdän ist neben Chrom das zweit entscheidende Element zur Erhöhung des Korrosionswider-

stand s. Um genügend Wirkung zu erzielen, sollte der Gehalt an Molybdän mindestens 2,5% betragen. Ein zu hoher Gehalt an Molybdän führt jedoch zur Bildung von δ -Ferrit und erhöht die Neigung zur Ausscheidung von σ -Phase. Der Gehalt an Molybdän sollte somit 2,5% bis 10% und vorzugsweise 3% bis 6% betragen.

5 Wolfram

Ähnlich wie Molybdän erhöht Wolfram die Korrosionsbeständigkeit, es fördert aber bei zu hohen Gehalten die Bildung von δ -Ferrit und erhöht die Neigung zur Ausscheidung von σ -Phase. Der Gehalt an Wolfram sollte somit höchstens 10% und vorzugsweise höchstens 6% betragen.

10 Stickstoff

Stickstoff ist in mehrerer Hinsicht ein entscheidendes Legierungselement. Es erhöht in grossem Masse die Austenitstabilität und gewährleistet damit die austenitische Kristallstruktur. Stickstoff erhöht aber auch den Korrosionswiderstand. Aus diesem Grund sollte der Gehalt an Stickstoff mindestens 0,55% betragen. Zu hohe Gehalte an Stickstoff führen jedoch zu einem massiven Zähigkeitsverlust, so dass der Gehalt an Stickstoff höchstens 1,2% und vorzugsweise 0,7% bis 1,1% betragen sollte.

20 Eigenschaften der erfindungsgemässen Legierung

Die erfindungsgemässe Legierung ist frei von absichtlich zugesetztem Nickel. Mit einer Obergrenze von 0,2% bzw. 0,05% Nickel berücksichtigt sie zum Beispiel die Österreichische Verordnung N 592 vom 26. August 1993 und die Europäische Direktive Nr. C 116/18 vom 27. April 1993, die beide fordern, dass

- a) von einer Legierung bei Verwendung am und im menschlichen Körper nicht mehr als 0,05 mg Nickel pro cm^2 und Woche in Lösung gehen darf, bzw. dass
- b) Stäbchen, die zum Durchbohren von Ohren und für durchbohrte Ohren bestimmt sind, nicht mehr als 0,05% Nickel enthalten dürfen.

Die Forderung unter Punkt a) wird von der erfindungsgemässen Legierung in jedem Fall erfüllt. Legierungen, die Punkt b) erfüllen, sind mit speziellem Ni-armem Vormaterial herzustellen ($\text{Ni} < 0,05\%$) und sind dann entsprechend teurer.

Die erfindungsgemässe Legierung ist durch ihren hohen Gehalt an Molybdän und Wolfram, an Stickstoff und an Chrom ganz besonders korrosionsbeständig. Sie löst sich deshalb in den menschlichen Körperflüssigkeiten und im menschlichen Schweiß ganz besonders wenig auf und gibt somit ganz besonders wenig Ionen an den menschlichen Körper ab. Die Korrosionsbeständigkeit in Chloridlösungen nimmt mit der Wirksumme $\% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 3,3 \cdot \% \text{W} + 20 \cdot \% \text{N}$ zu. Gewöhnliche rostfreie Stähle, die heute viel für Schmuck, am Körper getragene Gebrauchsgegenstände und medizinische Geräte verwendet werden, haben eine Wirksumme von typisch 18 bis 25, während die erfindungsgemässe Legierung eine Wirksumme von mindestens 25 und vorzugsweise mindestens 35 aufweist und somit deutlich korrosionsbeständiger ist.

Die erfindungsgemässe Legierung ist antimagnetisch. Dies wird dadurch gesichert, dass das Nickeläquivalent gleich oder grösser ist als das Chromäquivalent minus 8. Damit wird sichergestellt, dass in der Legierung genügend Elemente enthalten sind, die das kubisch-flächenzentrierte austenitische Kristallgitter stabilisieren, beispielsweise Mangan und Stickstoff, was dazu führt, dass sich keine ferromagnetische ferritische Phase bildet.

Die erfindungsgemässe Legierung ist zäh. Dies wird dadurch gesichert, dass der Gehalt an Stickstoff in fester Lösung höchstens 1,2% beträgt (das Nickeläquivalent beträgt höchstens 25 und vorzugsweise höchstens 20). Höhere Gehalte an Stickstoff könnten schon bei Raumtemperatur zu sprödem Spaltbruch führen. Durch den Gehalt an Stickstoff von mindestens 0,55% wird zusammen mit dem Mangan das kubisch-flächenzentrierte austenitische Kristallgitter stabilisiert, wodurch ebenfalls die dieser Phase eigene Zähigkeit erreicht wird. Zugleich wird die Legierung durch den Gehalt an Stickstoff und Mangan auch abriebfest und somit verschleissbeständig gemacht. Die Zähigkeit der Legierung ist besonders hoch, wenn durch Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich von 1050 bis 1250°C und nachfolgendes Abschrecken eine homogene austenitische Gefügestruktur erreicht wird.

Die erfindungsgemässe Legierung kann speziellen Bedingungen durch fakultative Zusätze in kleineren Mengen angepasst werden.

Durch kleinste Zusätze von Schwefel bis zu 0,20% kann die Legierung spanabhebend bearbeitbar gemacht werden, wenn der Nachdruck eher auf Verarbeitbarkeit (décolletage) als auf Korrosionsbeständigkeit liegt.

Durch kleine Zusätze von Wismut bis zu 5,0% kann die Legierung leichter bearbeitbar und leichter polierbar gemacht werden.

Durch Kupfer bis zu 5,0% und/oder Cobalt bis zu 5,0% kann die kubisch-flächenzentrierte austenitische Phase und die damit verbundene Freiheit von Ferromagnetismus stabilisiert werden.

Durch fein Ausscheidungen, die Vanadium und/oder Niob enthalten, oder Ausscheidungen mit Titan, Zirkonium, Hafnium, Tantal und/oder Aluminium kann die Festigkeit bzw. Ermüdungsfestigkeit der Legierung erhöht werden, was mit Vanadium, Niob, Titan, Zirkonium, Hafnium, Tantal und/oder Aluminium bis zu 1,0%, aber auch mit Bor bis zu 0,02% erreichbar ist.

Der Gehalt an Stickstoff liegt in der erfindungsgemässen Legierung deutlich über der Löslichkeit von Stickstoff in der Legierungsschmelze unter Normalbedingungen. Das bedeutet, dass der erfindungsgemässe Gehalt an Stickstoff nicht mit konventionellen Herstellungsverfahren eingestellt werden kann. Folglich muss die Herstellung mit besonderen, jedoch an sich bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Erschmelzung einer stickstoffärmeren Vorlegierung unter erhöhtem Stickstoff-Partialdruck («Druckmetallurgie») oder durch Aufstickung im festen Zustand, d.h. im Aggregatzustand mit erhöhter Löslichkeit von Stickstoff. Für letzteren Vorgang eignet sich in besonderem Masse die Pulvermetallurgie.

Beim Einsatz pulvermetallurgischer Verfahren kann die Vorlegierung in pulverförmigem Zustand mit stickstoffhaltigem Gas oder mit Nitriden vor, während oder nach der Kompaktierung aufgestickt werden.

Wird das Pulver vor der Kompaktierung aufgestickt, so kann dieser Vorgang durch Zuführung von Stickstoff auf das in loser Schüttung vorliegende Pulver erfolgen, beispielsweise in einem Drehofen, oder in einem von der Umgebung isolierten Behälter, beispielsweise in einer Kanne für heissisostatisches Pressen («hot isostatic pressing» HIP).

Die Zuführung von Stickstoff kann auch auf das in eine Vorform (sogenannten Grünling) gebrachte Pulver erfolgen; beispielsweise auf eine durch kaltisostatisches Pressen («cold isostatic pressing» CIP) oder durch Metallspritzguss («metal injection molding» MIM) hergestellte Vorform. Hier können der Aufstickvorgang und der Sintervorgang parallel ablaufen, d.h. die Sinterung erfolgt unter kontrollierter Stickstoffatmosphäre und die Aufstickung erfolgt während der Sinterung. Neben der Verwendung von stickstoffhaltigem Gas zur Aufstickung kann die Zuführung von Stickstoff auch durch Zumischung von Nitriden, beispielsweise Chromnitrid erfolgen. Die als Stickstoffträger wirkenden Nitride gehen bei der Hochtemperatur-Kompaktierung in Lösung und bringen die Legierung auf den gewünschten Gehalt an Stickstoff. Bei Bauteilen mit geringer Abmessung in mindestens einer Dimension, beispielsweise beim Vorliegen als dünnwandiges oder kleines dichtes Halbzeug oder als dünnwandiges oder kleines dichtes Bauteil, ist es möglich, die Aufstickung mit stickstoffhaltigem Gas auch nach der Hochtemperatur-Kompaktierung durchzuführen. Bei Abmessungen der Teile bis etwa 2–4 mm ist es mit entsprechend gewählten Parametern der Aufstickung (Temperatur, Zeit) möglich, die Aufstickung bis auf Werte nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu führen.

Die Anwendungen der Legierung betreffen vor allem Anwendungen zur Herstellung von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, oder zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, wobei keine Nickel-Allergie auftreten soll.

Unter den betreffenden Gegenständen ist beispielsweise zu verstehen sowohl Schmuck (Ohrhinge, Ringe) als auch Modeartikel (Gürtelschnallen, Knöpfe) und Brillen, ebenso Uhren sowie alle Metallgegenstände, die auf dem Körper oder im Körper – und sei es auch nur kurze Zeit – getragen werden. Die Anwendungen der Legierung betreffen ebenfalls Anwendungen zur Herstellung von medizinischen Geräten, Vorrichtungen, Implantaten (beispielsweise Zahnspannen, Zahnfüllungen, Zahnplomben, Zahnkorrektur-Vorrichtungen wie Drähte und Schrauben, usw.), sowie von metallischen Befestigungen und Fixationen im Körper (beispielsweise Spickdrähte, Knochennägel, sowie vorübergehend oder dauernd ganz oder teilweise eingebaute Platten und Schrauben zur Behandlung von Knochenbrüchen), und noch Kanülen, Spritzen, Akupunkturadeln, chirurgisches und ophthalmologisches Besteck, also ganz generell alle Anwendungen am oder im menschlichen Körper, sei es zeitweise oder dauernd. Die Anwendungen der Legierung betreffen aber auch solche Bauteile oder Geräte, die dadurch Nickel-Allergie auslösen könnten, dass sie nahe dem menschlichen Körper verwendet werden. Dies betrifft beispielsweise Brillengestelle oder Teile davon, Reissverschlüsse, Nieten an Hosen, Gürtelbeschläge, Feuerzeuge, ferner Spital Einrichtungen, Betten, Geländer, Besteck, Geschirr, also ganz generell die Bauteile, die oft mit dem menschlichen Körper oder seinen Flüssigkeiten in Berührung kommen.

Unter den oberflächenbeschichteten Gegenständen sind beispielsweise die vorgenannten Bauteile zu verstehen, wenn die erfindungsgemässe Legierung nur als deren Oberflächenschicht ausgebildet ist. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn zwischen der Oberflächenschicht und dem Grundwerkstoff ein Unterschied im Gehalt an Stickstoff vorliegt, oder auch dann, wenn sich die Oberflächenschicht und der Grundwerkstoff generell in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden und, zur Beschichtung eines Bauteils, die erfindungsgemässe Legierung auf ein Substrat aufgebracht wurde.

Beispiel 1

Eine Legierung mit der chemischen Zusammensetzung 15% Cr + 4% Mo + 22% Mn + 0,01% Ni wurde im Vakuum-Induktionsofen mit einem Chargengewicht von ca. 10 kg erschmolzen. Die Mikrostruktur dieser Vorlegierung ist nach langsamer Abkühlung sehr reich an α -Phase und deshalb sehr spröde und mechanisch mahlbar. Dementsprechend wurde die Legierung in Back- und Scheibenmühlen zu Pul-

ver mit einer mittleren Korngrösse von 300 µm vermahlen. Das Pulver wurde eingekapselt, evakuiert und bei einer Temperatur von 800°C auf einen Gehalt von 0,9% aufgestickt. Nachfolgend wurde die Kapsel heissisostatisch gepresst (Temperatur 1150°C, Druck 1500 bar) und zu Stangenform geschmiedet. Nach einer Lösungsglühung bei 1150°C ist die Legierung homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und frei von δ-Ferrit, somit vollkommen unmagnetisch.

Die solchermassen hergestellte Legierung genügt der Bedingung Wirksumme > 35, indem $\% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 3,3 \cdot \% \text{W} + 20 \cdot \% \text{N} = 46,2$ und ebenfalls den Bedingungen Nickeläquivalent < 20 und (Chromäquivalent-8) < Nickeläquivalent, indem

Nickeläquivalent = 13,6 und
Chromäquivalent = 21.

Eigenschaften der Legierung nach Lösungsglühung bei 1150°C und Wasserabschreckung:

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch
 - Brinellhärte 320
 - Streckgrenze 630 MPa, Zugfestigkeit 1040 MPa, Bruchdehnung 63%
 - Kerbschlagarbeit ca. 150 J
 - Verschleissbeständigkeit 3mal besser als ein Nickelaustenit vom Typ 18/8
 - Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit der Beständigkeit von «Superausteniten», beispielsweise mindestens so gut wie
- X3CrNiMnMoN 23 17 5 3 (1.4565) oder
X3NiCrMoN 24 20 6 (A1-6XN),
deutlich besser als
X3CrNiMo 17 11 3 (AISI 316) oder
X3NiCrMo 25 20 4 (904L).

Eigenschaften der Legierung nach 40% Kaltverformung (rundhämmern):

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch Brinellhärte 540
- Streckgrenze 1610 MPa, Zugfestigkeit 1650 MPa, Bruchdehnung 11%
- Kerbschlagarbeit ca. 25 J
- Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem lösungsgeglühten Zustand nicht merklich verändert.

Beispiel 2

Eine Legierung mit der chemischen Zusammensetzung 16,5% Cr + 4,5% Mo + 12% Mn wurde zu Pulver mit einer mittleren Pulvergrösse von 70 µm gasverdüst. Das Pulver wurde eingekapselt, evakuiert und bei einer Temperatur von 800°C auf einen Gehalt von 0,9% aufgestickt. Nachfolgend wurde die Kapsel heissisostatisch gepresst (Temperatur 1150°C, Druck 1500 bar) und zu Stangenform geschmiedet. Nach einer Lösungsglühung bei 1150°C ist die Legierung homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und frei von δ-Ferrit, somit vollkommen unmagnetisch.

Die solchermassen hergestellte Legierung genügt der Bedingung Wirksumme > 35, indem $\% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 3,3 \cdot \% \text{W} + 20 \cdot \% \text{N} = 49,4$ und ebenfalls den Bedingungen Nickeläquivalent < 20 und (Chromäquivalent-8) < Nickeläquivalent, indem

Nickeläquivalent = 17,6 und
Chromäquivalent = 23.

Eigenschaften der Legierung nach Lösungsglühung bei 1150°C und Wasserabschreckung:

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch
 - Brinellhärte 320
 - Streckgrenze 650 MPa, Zugfestigkeit 1050 MPa, Bruchdehnung 68%
 - Kerbschlagarbeit ca. 180 J
 - Verschleissbeständigkeit 3mal besser als ein Nickelaustenit vom Typ 18/8
 - Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit der Beständigkeit von «Superausteniten», beispielsweise mindestens so gut wie
- X3CrNiMnMoN 23 17 5 3 (1.4565) oder
X3NiCrMoN 24 20 6 (A1-6XN), deutlich besser als
X3CrNiMo 17 11 3 (AISI 316) oder
X3NiCrMo 25 20 4 (904L).

Eigenschaften der Legierung nach 40% Kaltverformung (rundhämmern):

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch
- Brinellhärte 550
- Streckgrenze 1720 MPa, Zugfestigkeit 1720 MPa, Bruchdehnung 16%
- Kerbschlagarbeit ca. 60 J
- Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem lösungsgeglühten Zustand nicht merklich verändert.

Beispiel 3

Eine Legierung mit der chemischen Zusammensetzung 17% Cr + 4% Mo + 12% Mn wurde im Vakuum-Schmelzofen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Chargengewicht von ca. 10 kg erschmolzen. Nach der Erschmelzung betrug der Gehalt an Stickstoff 0,36%. Dementsprechend war die Struktur dieser Legierung zweiphasig ferritisch-austenitisch. Nach einer Homogenisierungsglühung bei 1200°C während 6 Stunden wurde die Legierung zu Stangenform mit Durchmesser 3,7 mm rundgehämmert. Das solchermassen hergestellte zweiphasige Vormaterial wurde bei 1200°C in stickstoffhaltiger Atmosphäre (Stickstoff-Partialdruck 0,59 bar) auf einen Stickstoffgehalt von 0,9% aufgestickt. Nach einer Lösungsglühung bei 1150°C ist die Legierung homogen austenitisch, frei von Ausscheidungen und frei von δ -Ferrit, somit vollkommen unmagnetisch.

Die solchermassen hergestellte Legierung genügt der Bedingung Wirksumme > 35 , indem $\% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 3,3 \cdot \% \text{W} + 20 \cdot \% \text{N} = 48,2$ und ebenfalls den Bedingungen Nickeläquivalent < 20 und (Chromäquivalent-8) $< \text{Nickeläquivalent}$, indem Nickeläquivalent = 17,6 und Chromäquivalent = 23.

Eigenschaften der Legierung nach Lösungsglühung bei 1150°C und Wasserabschreckung:

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch
- Brinellhärte 305
- Streckgrenze 570 MPa, Zugfestigkeit 1020 MPa, Bruchdehnung 74%, Einschnürung 72%
- Verschleissbeständigkeit 3mal besser als ein Nickelaustenit vom Typ 18/8
- Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit der Beständigkeit von „Superausteniten“, beispielsweise mindestens so gut wie X3CrNiMnMoN 23 17 5 3 (1.4565) oder X3NiCrMoN 24 20 6 (Al-6XN), deutlich besser als X3CrNiMo 17 11 3 (AISI 316) oder X3NiCrMo 25 20 4 (904L).

Eigenschaften der Legierung nach 40% Kaltverformung (rundhämmern):

- vollaustenitisches Gefüge, unmagnetisch
- Brinellhärte 550
- Streckgrenze 2160 MPa, Zugfestigkeit 2180 MPa, Bruchdehnung 10%, Einschnürung 62%
- Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem lösungsgeglühten Zustand nicht merklich verändert.

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständige, zähe, unmagnetische, nickelfreie Legierung mit homogen austenitischer Gefügestruktur, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

	höchstens	0,2	Ni
	höchstens	0,6	C
5	höchstens	0,5	Si
		2,0 bis 26,0	Mn
		8,0 bis 24,0	Cr
10	mehr als 2,5 und höchstens	10,0 bis 10,0	Mo W
	mehr als 0,55 und höchstens	1,2	N
		0 bis 0,20	S
15		0 bis 5,0	Bi
		0 bis 5,0	Cu
		0 bis 5,0	Co
20		0 bis 1,0	V
		0 bis 1,0	Nb
		0 bis 1,0	Ti
25		0 bis 1,0	Zr
		0 bis 1,0	Hf
		0 bis 1,0	Ta
		0 bis 1,0	Al
30		0 bis 0,02	B

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, mit der Massgabe, dass zudem die Legierungsgehalte in Gewichtsprozent den folgenden zwei Bedingungen genügen:

- 35 1) $Cr + 3,3 \cdot Mo + 3,3 \cdot W + 20 \cdot N \geq 25$, und
 2) $(Chromäquivalent - 8) \leq Nickeläquivalent \leq 25$; worin bedeuten:
 $Nickeläquivalent = Ni + Co + 0,44 \cdot Cu + 0,1 \cdot Mn - 0,01 \cdot (Mn)^2 + 18 \cdot N + 30 \cdot C$, und
 $Chromäquivalent = Cr + 1,5 \cdot Mo + 1,5 \cdot W + 0,48 \cdot Si + 2,3 \cdot V + 1,75 \cdot Nb$.
- 40 2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Legierungsgehalte in Gewichtsprozent:

	höchstens	0,05	Ni
	höchstens	0,1	C
45	höchstens	0,2	Si
		6,0 bis 22,0	Mn
		11,0 bis 20,0	Cr
50		3,0 bis 6,0	Mo
		bis 6,0	W
		0,7 bis 1,1	N

55 mit der Massgabe, dass zudem die Legierungsgehalte in Gewichtsprozent den folgenden zwei Bedingungen genügen:

- 1) $Cr + 3,3 \cdot Mo + 3,3 \cdot W + 20 \cdot N \geq 35$; und
 2) $(Chromäquivalent - 8) \leq Nickeläquivalent \leq 20$.
- 60 3. Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine fein aus-
 geschiedene Härtungsphase, beispielsweise Nitride, aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
 Legierung einer Lösungsglühbehandlung im Temperaturbereich von 1050 bis 1250°C unterzogen und
 danach abgeschreckt wird.
- 65 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Lösungsglühbehandlung
 abgeschreckte Legierung kaltverformt wird.

6. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Stickstoffgehalts der Legierung nach der Erschmelzung einer stickstoffarmen Vorlegierung in diese eingebracht wird.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorlegierung in pulverförmigem Zustand, als Pulver-Vorform, als dünnwandiges oder kleines dichtes Halbzeug, oder als dünnwandiges oder kleines dichtes Bauteil vorliegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil des Stickstoffgehalts mittels Aufstickung der Vorlegierung vor, während oder nach deren Kompaktierung bei einer pulvermetallurgischen Formgebung eingebracht wird.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufstickung durch Sinterung einer Vorform in einem stickstoffhaltigen Gas durchgeführt wird.

10. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen, oder zur Beschichtung von Oberflächen von Gegenständen, die dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen Körper verwendet zu werden oder damit in Kontakt zu kommen.

15 11. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung bei der Herstellung der genannten Gegenstände dem Verfahren nach Anspruch 5 unterzogen wird, um die Legierung in einen härtesten Zustand zu bringen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65